

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 08-250120

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 07-078296

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1995

(72)Inventor : UEHARA MAYUMI  
SHOJI YOSHIHIRO  
YAMAZAKI MIKIYA  
NISHIO KOJI  
SAITO TOSHIHIKO**(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a lithium secondary battery having an increased charge/ discharge cycle characteristic.

**CONSTITUTION:** This lithium secondary battery is provided with a positive electrode wherein a lithium-'transition metals' composite oxide is adopted as positive electrode active material, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte containing an organic solvent. The lithium-'transition metals' composite oxide has the sulfide of B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Ru, Ag, Ta, Bi, In, Mo, or W, and a coating composed of selenide or telluride. Since the lithium-'transition metals' composite oxide, having a coating composed of specific chalcogenide on a particle surface, is used as positive electrode active material; the decomposition of the organic solvent is difficult to occur on the positive electrode side at the time of a charge/discharge cycle.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 14.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250120

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	10/40			10/40
				C
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-78296

(22) 出願日 平成7年(1995)3月8日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 上原 真弓

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

## (57) 【要約】

【構成】リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質とする正極と、負極と、有機溶媒を含有する非水電解質とを備えるリチウム二次電池であって、前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、粒子表面に、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ru、Ag、Ta、Bi、In、Mo又はWの硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる被膜を有している。

【効果】特定のカルコゲン化物からなる被膜を粒子表面に有するリチウム-遷移金属複合酸化物が正極活物質として使用されているので、充放電サイクル時に正極側で有機溶媒の分解が起こりにくい。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質とする正極と、負極と、有機溶媒を含有する非水電解質とを備えるリチウム二次電池であって、前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、粒子表面に、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ru、Ag、Ta、Bi、In、Mo又はWの硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる被膜を有していることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_xNi_yCo_zM_{1-y-z}O_a$ （式中、MはB、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ru、Ag、Ta、Bi、In、Mo及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0.5 \leq y+z \leq 1$ 、 $1.8 \leq a \leq 2.2$ である）で表される請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記被膜が $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 又はこれらの混合物からなる請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記硫化物、前記セレン化物又は前記テルル化物の前記リチウム-遷移金属複合酸化物に対する割合が0.1～20モル%である請求項1記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とした、正極活物質の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池が、水の分解電圧を考慮する必要がなく、正極活物質を適宜選定することにより高電圧化を達成することが可能であることから、注目されつつある。

【0003】この種の電池の代表的な正極活物質としては、容易に作製することができるとともに、容量が大きいことから、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などのリチウム-遷移金属複合酸化物が主に使用されている。

【0004】しかしながら、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池には、充放電サイクル特性が未だ実用上充分満足の行く程度のものではないという問題がある。これは、リチウム-遷移金属複合酸化物の粒子表面に存在する高活性な部分で、非水電解液（有機溶媒）が分解することによるものである。

【0005】本発明は、かかる事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、リチウム-遷移金

属複合酸化物の粒子表面の活性を低減させることにより正極側での有機溶媒の分解を抑制し、もって充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池（本発明電池）は、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質とする正極と、負極と、有機溶媒を含有する非水電解質とを備えるリチウム二次電池であって、前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、粒子表面に、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ru、Ag、Ta、Bi、In、Mo又はWの硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる被膜を有してなる。

【0007】上記被膜としては、充放電サイクル特性に特に優れた電池を得る上で、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 又はこれらの混合物からなる被膜が特に好ましい。

【0008】上記リチウム-遷移金属複合酸化物の代表的なものとしては、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ が挙げられる。充放電サイクル特性に特に優れたリチウム二次電池を得る上で、一般式 $Li_xNi_yCo_zM_{1-y-z}O_a$ （式中、MはB、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ru、Ag、Ta、Bi、In、Mo及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0.5 \leq y+z \leq 1$ 、 $1.8 \leq a \leq 2.2$ である）で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物が特に好ましい。

【0009】上記硫化物、上記セレン化物又は上記テルル化物の上記リチウム-遷移金属複合酸化物に対する好適な割合は0.1～20モル%である。同割合が0.1モル%未満の場合は充放電サイクル特性が十分に改善されず、一方同割合が20モル%を越えた場合は放電容量が低下する。

【0010】本発明における硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる被膜を粒子表面に有するリチウム-遷移金属複合酸化物は、例えばリチウム-遷移金属複合酸化物とB、Na、Mg等の特定の元素の硫化物、セレン化物又はテルル化物との所定割合の混合物を所定の温度（通常、400～800℃）で10～20時間程度熱処理する固相法により容易に得ることができる。

【0011】本発明の特徴は、正極活物質として、リチウム-遷移金属複合酸化物の粒子表面に特定の硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる被膜を形成したものを使用した点にある。それゆえ、負極材料、有機溶媒を含有する非水電解質など、電池を構成する他の部材については、従来リチウム二次電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いること

が可能である。

【0012】例えば、負極材料としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを使用することができる。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、 $\text{LiNb}_2\text{O}_7$ 等の金属酸化物及びリチウム合金（リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金）が例示される。

【0013】また、非水電解質の有機溶媒としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの高誘電率溶媒や、これらとジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒が、同溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ が、それぞれ例示される。なお、本発明における有機溶媒を含有する非水電解質には、ゲル状固体電解質（擬似固体電解質）も含まれる。

【0014】

【作用】正極活物質としてのリチウム-遷移金属複合酸化物の粒子表面に特定のカルコゲン化合物からなる被膜が形成されてその表面活性が低減されているので、充放電サイクル時の正極側での有機溶媒（非水電解液中の有機溶媒又はゲル状固体電解質中の有機溶媒）の分解が起りにくくなる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】（実施例1）扁平型のリチウム二次電池（本発明電池）を組み立てた。

【0017】〔正極〕 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{MnO}_2$ とをモル比1:4で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （正極活物質）を得た。

【0018】次いで、この $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{TiSe}_2$  10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{TiSe}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に被膜が形成されたことは、X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy）により確認した（以下の被膜についても同じ方法により確認した。）。

【0019】この正極活物質と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を2トン/cm<sup>2</sup>の成型圧で直径20

mmの円盤状に加圧成型した後、250°Cで2時間熱処理して正極を作製した。

【0020】〔負極〕所定の厚みを有する金属リチウム圧延板を直径20mmの円盤状に打ち抜いて負極を作製した。

【0021】〔非水電解液〕プロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンとの体積比1:1の混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1M（モル/リットル）の割合で溶かして非水電解液を調製した。

【0022】〔電池の組立〕以上の正極、負極及び非水電解液を用いて扁平型の本発明電池BA1を組み立てた（電池寸法：直径24.0mm、厚さ3.0mm）。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに先の非水電解液を含浸させた。

【0023】図1は、作製した本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極1, 2を互いに離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁バックキング8などからなる。

【0024】正極1及び負極2は、非水電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正負極缶4, 5が形成する電池ケース内に収納されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、又負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0025】（実施例2） $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  10モル部と $\text{TiTe}_2$  10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{TiTe}_2$ 被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA2を組み立てた。

【0026】（実施例3） $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{TiS}_2$  10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{TiS}_2$ 被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA3を組み立てた。

【0027】（実施例4） $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ 被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA4を組み立てた。

【0028】（実施例5） $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  5モル部と $\text{TiS}_2$  5モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ と $\text{TiS}_2$ とからなる被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外

は実施例1と同様にして、本発明電池BA5を組み立てた。

【0029】(実施例6)  $\text{LiOH}$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ とをモル比2:1:1で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて $750^\circ\text{C}$ で20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ (正極活物質)を得た。

【0030】次いで、この $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 100モル部と $\text{TiSe}_2$ 10モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiSe}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA6を組み立てた。

【0031】(実施例7)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 100モル部と $\text{TiTe}_2$ 10モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiTe}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA7を組み立てた。

【0032】(実施例8)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 100モル部と $\text{TiS}_2$ 10モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA8を組み立てた。

【0033】(実施例9)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 100モル部と $\text{MoS}_2$ 10モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒\*

\*子表面に $\text{TiSe}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA9を組み立てた。

【0034】(実施例10)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 100モル部と $\text{TiS}_2$ 5モル部と $\text{MoS}_2$ 5モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiSe}_2$ と $\text{MoS}_2$ とからなる被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA10を組み立てた。

【0035】(比較例1) 正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC1を組み立てた。

【0036】(比較例2) 正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC2を組み立てた。

【0037】〔充放電サイクル試験〕本発明電池BA1~BA10及び比較電池BC1, 2について、充電電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.3Vまで充電した後、放電電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ で2.5Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、1サイクル目の放電容量に対する150サイクル目の放電容量の容量劣化率〔容量劣化率(%) = {(1サイクル目の放電容量 - 150サイクル目の放電容量) / 1サイクル目の放電容量} × 100〕を求めた。結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

電池	正極活物質	被膜	容量劣化率(%)
BA1	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{TiSe}_2$	22
BA2	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{TiTe}_2$	21
BA3	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{TiS}_2$	15
BA4	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	13
BA5	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{TiS}_2, \text{MoS}_2$	14
BA6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiSe}_2$	20
BA7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiTe}_2$	19
BA8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	5
BA9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{MoS}_2$	3
BA10	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2, \text{MoS}_2$	4
BC1	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	なし	30
BC2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	なし	30

【0039】表1より、粒子表面に特定の被膜を有するリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた本発明電池BA1~BA10は、粒子表面に被膜を有しないリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた比較電池BC1, BC2に比べて、容量劣化率が小さいことが分かる。また、被膜形成材料が同じ場合、リチウム-遷移金属複合酸化物として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を使用した電池の容量劣化率が特に小さいことから、 $\text{Li-Ni-Co}$ 系複合酸化物が特に好ましいことが分かる。

【0040】(実施例11)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  50

100モル部と $\text{TiS}_2$ 0.05モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA11を組み立てた。

【0041】(実施例12)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 100モル部と $\text{TiS}_2$ 0.1モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA12を組み立てた。

【0042】(実施例13)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{TiS}_2$  2モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA13を組み立てた。

【0043】(実施例14)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{TiS}_2$  20モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA14を組み立てた。

【0044】(実施例15)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{TiS}_2$  22モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA15を組み立てた。

【0045】(実施例16)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  0.05モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA16を組み立てた。

【0046】(実施例17)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  0.1モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$  \*

\*の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA17を組み立てた。

【0047】(実施例18)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  2モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA18を組み立てた。

【0048】(実施例19)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  20モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA19を組み立てた。

【0049】(実施例20)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  22モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA20を組み立てた。

【0050】〔充放電サイクル試験〕本発明電池BA11～BA20について先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の容量劣化率を求めた。結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

電池	正極活物質	被膜	被覆量 ( $\mu\text{m}$ %)	容量劣化率 (%)
BA11	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	0.05	25
BA12	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	0.1	5
BA13	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	2	3
BA14	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	20	5
BA15	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	22	25
BA16	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	0.05	28
BA17	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	0.1	15
BA18	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	2	14
BA19	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	20	15
BA20	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	22	28

【0052】表2に示すように、本発明電池BA11～BA15のうちBA12～BA14の容量劣化率が5%以下と特に小さく、また本発明電池BA16～BA20のうちBA17～BA19の容量劣化率が15%以下と特に小さい。このことから、リチウム-遷移金属複合酸化物に対する硫化物、セレン化物又はテルル化物の割合(平均被覆率)は0.1～20モル%の範囲が好ましいことが分かる。

【0053】(実施例21～46)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と表3に示す種々の硫化物10モル部とを混合し、 $650^\circ\text{C}$ で10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面にそれらの各硫化物か

らなる被膜を形成し、正極活物質を作製した。これらの各正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA21～46を組み立てた。

【0054】〔充放電サイクル試験〕本発明電池BA21～BA46について先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の容量劣化率を求めた。結果を表3に示す。なお、表3中には、本発明電池BA8, BA9の容量劣化率も表1より転記して示してある。

【0055】

【表3】

電池	被膜	容量劣化率 (%)
BA 2 1	B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2 0
BA 2 2	Na <sub>2</sub> S	2 1
BA 2 3	MgS	2 0
BA 2 4	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2 0
BA 2 5	SiS <sub>2</sub>	1 9
BA 2 6	K <sub>2</sub> S	1 8
BA 2 7	CaS	1 9
BA 2 8	Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2 1
BA 8	TiS <sub>2</sub>	5
BA 2 9	V <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 9
BA 3 0	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2 0
BA 3 1	MnS	1 8
BA 3 2	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 8
BA 3 3	CoS	2 1
BA 3 4	NiS	2 0
BA 3 5	Cu <sub>2</sub> S	2 0
BA 3 6	ZnS	2 1
BA 3 7	Ca <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 9
BA 3 8	GeS <sub>2</sub>	1 9
BA 3 9	ZrS <sub>2</sub>	2 0
BA 4 0	NbS <sub>2</sub>	2 0
BA 4 1	RuS <sub>2</sub>	1 8
BA 4 2	Ag <sub>2</sub> S	2 1
BA 4 3	Ta <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 8
BA 4 4	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 8
BA 4 5	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2 0
BA 9	MoS <sub>2</sub>	3
BA 4 6	WS <sub>2</sub>	1 9

【0056】表3に示すように、本発明電池のうちでもBA 8, BA 9の容量劣化率が5%以下と特に小さい。このこと、及び、表1に示すように本発明電池BA 10の容量劣化率が4%と小さいことから、被膜形成材料としてはTiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>又はこれらの混合物が特に好ましいことが分かる。

【0057】

【発明の効果】特定のカルコゲン化物からなる被膜を粒子表面に有するリチウム-遷移金属複合酸化物が正極活性物質として使用されているので、充放電サイクル時に正極側で有機溶媒の分解が起こりにくい。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で組み立てた扁平型のリチウム二次電池（本発明電池）の断面図である。

【符号の説明】

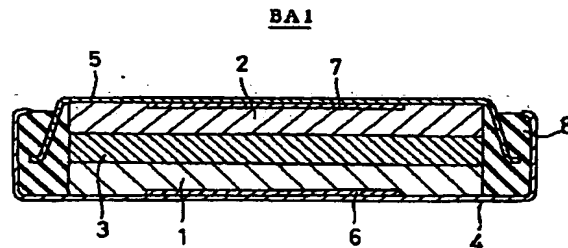
BA 1 扁平型のリチウム二次電池（本発明電池）

1 正極

2 負極

20 3 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内